

PATENT ABSTRACT OF JAPAN

(11)Examined patent application publication No.: 7-22080

(44)Date of Examined patent application publication: 8.3.1995

---

(51)Int. Cl.            H01G 9/32

---

(21)Application number: 61-26952 (65)Publication number: 62-185307

(22)Date of filing: 12.2.1986            (43)Date of Publication: 13.8.1987

(71)Applicant: Showa Denko K.K.

(72)Inventors: NAITO Kazumi

IKEZAKI Takashi

---

(54) METHOD OF PRODUCING SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

Scope of claim

Claim 1    A method of producing a solid electrolytic capacitor comprising precipitating and forming a lead dioxide layer by electrolytic oxidation from an electrolytic solution wherein a lead ion in the range from 0.2 mol/l to saturation solubility is contained as a semiconductor layer on a dielectric film layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-22080

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)3月8日

| (51) Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|---------------|--------|
| H 0 1 G 9/032             |      | 7354-5E | H 0 1 G 9/ 02 | 3 2 1  |

発明の数1(全 2 頁)

|           |                  |          |  |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願昭61-26952      | (71) 出願人 | 999999999<br>昭和電工株式会社<br>東京都港区芝大門1丁目13番9号      |
| (22) 出願日  | 昭和61年(1986)2月12日 | (72) 発明者 | 内藤 一美<br>東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工<br>株式会社総合技術研究所内 |
| (65) 公開番号 | 特開昭62-185307     | (72) 発明者 | 池崎 隆<br>東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工<br>株式会社総合技術研究所内  |
| (43) 公開日  | 昭和62年(1987)8月13日 | (74) 代理人 | 弁理士 矢口 平                                       |
|           |                  | 審査官      | 中村 修身  |

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体皮膜層上に、半導体層として0.2モル/lから飽和溶解度までの鉛イオンを含む電解液から電解酸化により二酸化鉛層を析出、形成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、誘電体皮膜層上に半導体層として、高濃度の鉛イオンを含んだ電解液から電解酸化により二酸化鉛層を析出、形成させ、性能の良好な固体電解コンデンサを製造する方法に関する。

従来の技術

例えば特開昭54-12447号公報に記載されるように、まず、硝酸マンガン熱分解して誘電体皮膜層上に二酸化マンガン層を形成させた後、これを低濃度（例えば0.1

2

モル/l) の鉛イオンを含んだ液につけ、電解酸化によって二酸化マンガン層の上に二酸化鉛層を設ける方法が知られている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、前記方法は、二酸化マンガン層を形成させる際に熱反応を行なうために、誘電体皮膜の熱的亀裂および発生ガスによる化学的損傷は避け難い。

また、前記方法において、二酸化マンガン層を有しない誘電体皮膜層上に低濃度の鉛イオンを含んだ電解液から電解酸化して二酸化鉛のみの半導体層を直接形成させて固体電解コンデンサを作製すべく試みても、二酸化鉛の半導体層が誘電体皮膜層上に充分付着せず、極めて容量が低く、損失係数の大きいコンデンサしか得られない。従って、本発明の目的は、誘電体皮膜と二酸化鉛の半導体層との付着性が良好であり、容量が極めて大きく、損

失係数の小さい固体電解コンデンサを提供することにある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者等は、前記従来技術の欠点を解決するために鋭意検討した結果、電解液中の鉛イオン濃度をある範囲内に特定することにより、誘電体皮膜層上への二酸化鉛の半導体層の付着が良好になり、前記目的が極めて有効に達せられることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、誘電体皮膜層上に、半導体層として0.2モル/lから飽和溶解度までの鉛イオンを含む電解液から電解酸化により二酸化鉛層を析出、形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造法である。本発明における誘電体皮膜とは、当業界で周知であるアルミニウム、タンタル、ニオブ等の弁金属の箔または焼結体の酸化皮膜を意味し、公知の方法で得ることができる。

誘電体皮膜上に二酸化鉛を電解酸化によって形成させるための電解液は、鉛イオンを含んだ水溶液または有機溶媒液である。この電解液は、電解液のイオン電導性を向上させるために公知の電解質を含んでもよい。

鉛イオン種には特に制限はなく、電解液中で鉛イオン種を与える化合物であればいずれでもよく、例えばクエン酸鉛、酢酸鉛、塩基性酢酸鉛、ホウフッ化鉛、酢酸鉛水和物、硝酸鉛、テトラエチル鉛、テトラフェニル鉛、鉛アセチルアセトン、鉛オキシシン等があげられる。これらの鉛イオン種を与える化合物は、二種以上混合して使用してもよい。

有機溶媒としては、上記鉛イオン種を与える化合物を溶解するものであればいずれでもよく、例えばエチルアルコール、グリセリン、ベンゼン、ジオキサン、クロロホルム等があげられる。

これらの有機溶媒は二種以上混合して使用してもよく、また水と相溶性を有する有機溶媒なら水と混合して使用してもよい。

電解液中の鉛イオン濃度は、0.2モル/lから飽和溶解度まで、好ましくは0.5モル/lから飽和溶解度まで、さらに好ましくは0.9モル/lから飽和溶解度までである。鉛イオンの濃度が飽和溶解度を超える場合は、増量添加によるメリットが認められず、また、鉛イオンの濃度が0.2モル/lより低い場合には、電解液中の鉛イオンの濃度が薄すぎるため、電解酸化で生じた二酸化鉛の半導体層が誘電体皮膜上に充分付着せず、極めて容量が低く、損失係数の大きい固体電解コンデンサしか得られないという難点がある。

本発明における電解酸化は、従来公知の方法、例えば定

電流法、定電圧法、あるいは定電流法と定電圧法を交互に利用して行なわれる。また、電解用装置、その操作方法については、従来公知の装置および操作方法が採用される。電解酸化の時間および温度については、使用する誘電体皮膜を有する弁金属の種類、誘電体皮膜の実質面積、使用する鉛イオン種の種類、電解酸化の条件等により変化するので一概に規定できず、予かじめ行なう予備実験により決定される。

#### 発明の効果

本発明の方法により製造される固体電解コンデンサは、低濃度の鉛イオンを含む電解液から電解酸化により、誘電体皮膜層上に二酸化鉛の半導体層を析出、形成させた固体電解コンデンサに比較して以下のような利点を有している。

①同一の誘電体皮膜を有する弁金属箔を利用すれば、極めて高容量の固体電解コンデンサを作製できる。

②誘電体皮膜層と二酸化鉛の半導体層との付着性が良好であるため、損失係数が小さい。

#### 実施例

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例の固体電解コンデンサの特性値を表に示した。

#### 実施例

酢酸鉛三水和物の濃度が1.9モル/lの酢酸鉛三水和物水溶液に、高圧用エッチングアルミ化成箔（エチレングリコール・アジピン酸アンモニウム系の電解液を使用した場合の容量、約 $10\mu\text{F}/10\text{cm}^2$ ）を端子部分を除いて浸漬した。陰極としてカーボンを用いて $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で30分通電し、誘電体皮膜を有する上記エッチングアルミ化成箔上に二酸化鉛層を形成した。化成箔を電解液から取り出して水で充分洗浄した後、 $100^\circ\text{C}$ で1時間減圧乾燥した。次いで、二酸化鉛層の上に銀ペーストを塗布し、乾燥させた後、ハンダ付けによって陰極を取り出し、樹脂封口して固体電解コンデンサを作製した。

#### 比較例

実施例で酢酸鉛三水和物の濃度が0.1モル/lの酢酸鉛三水和物の水溶液を使用した以外は、実施例と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

表

|     | 容量( $\mu\text{F}$ ) | $\tan\delta$ (%) |
|-----|---------------------|------------------|
| 実施例 | 4                   | 0.9              |
| 比較例 | 0.8                 | 8.5              |

\* 120Hzでの値